

DERWENT-ACC-NO: 1987-139963

DERWENT-WEEK: 198720

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of oligomer pigment dispersants  
- by reacting aliphatic alkyl:amine(s) with low mol.  
wt. copolymers of maleic acid and alkyl:vinyl ether(s)

PATENT-ASSIGNEE: AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY[AGEN]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0220608 (October 3, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 62079204 A	006	N/A	April 11, 1987	N/A
JP 92055629 B	005	C09D 017/00	September 3, 1992	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 62079204A	October 3, 1985	N/A	1985JP-0220608
JP 92055629B	October 3, 1985	N/A	1985JP-0220608
JP 92055629B	N/A	Based on	JP 62079204

INT-CL (IPC): C08F008/32, C08F216/18 , C08F222/02 ,  
C08L035/08 ,  
C09C003/10 , C09D017/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62079204A

BASIC-ABSTRACT:

Pigment-dispersing agents are produced by reacting (1)  
aliphatic alkyl amines  
with (2) alternating low copolymers comprising maleic acid

and alkylvinyl  
ethers to form vinyl type oligomers contg. carboxylic acid  
hydroxyalkylamide  
gps. in the side chains.

(2) Pref. includes e.g. methylvinyl ether.maleic acid  
alternating low copolymer  
(Copolymer I), (do)decylvinyl ether.maleic acid alternating  
low copolymer. (1)  
pref. includes 2-ethanolamine (PKa 9.49, b.pt. 171.1 deg.C).  
15 pts.wt. of (1)  
are added to 6 pts.wt. of (2) and reacted at 140-170 deg.C  
for 0.5 hr. opt. in  
the presence of dehydrating agents. The pigment-dispersing  
agents are used in  
the form of aq. soln. The aq. soln. is prepd. ensuring that  
the aq. soln.contg.  
1 wt.% of a oligomer type pigment-dispersing agent has a  
surface tension of  
less than 50 mN/m. The oligomers are blue or green (max  
wavelength 580-600 nm)  
in basic conditions.

USE/ADVANTAGE - The pigment-dispersing agents have good  
dispersion power and  
dispersion stability. Since the new oligomers turn blue in  
alkali conditions,  
and are used as high mol. wt. indicators.

In an example, 15 pts.wt. of 2-aminoethanol were added to 6  
pts. wt. of  
Copolymer I (molar ratio in structural unit 1:15) and heated  
to 80 deg.C. The  
homogeneous fusion mixt. was heated at 155-160 deg.C with  
stirring for 10  
mins., paying attention to the reaction temp. which had to be  
kept below 170  
deg.C. Excess ethanolamine was distilled away from the  
reaction system under  
reduced pressure and recovered for reuse. 8 pts. wt. of  
carboxylic acid  
hydroxyethylamide gp. contg. oligomer type pigment-dispersing  
agent being blue  
were obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPARATION OLIGOMER PIGMENT DISPERSE REACT

ALIPHATIC ALKYL AMINE

LOW MOLECULAR WEIGHT COPOLYMER MALEIC ACID ALKYL  
VINYL ETHER

DERWENT-CLASS: A14 A82 A89 G02 J04

CPI-CODES: A04-F05; A04-F11; A10-E17; A12-W11H; G01-B03;  
J02-A03;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0001 0037 0229 0231 0880 1417 2000 2180 2198  
2385 2585 2589 2662  
2706 3273 2733

Multipunch Codes: 014 03- 034 035 04- 075 091 093 104 105 155  
157 231 24& 27&  
359 402 408 516 518 575 583 589 59& 597 603 623 624 643 721  
726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-058169

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)4月11日

C 08 F 8/32

MHL

7167-4J

C 08 L 35/08

LHS

7167-4J

C 09 D 17/00

PUJ

7016-4J

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 オリゴマー型顔料分散剤の製造法

⑰ 特 願 昭60-220608

⑱ 出 願 昭60(1985)10月3日

⑲ 発 明 者 鈴 木 茂 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内

⑲ 発 明 者 石 上 裕 茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地 化学技術研究所内

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

㉑ 指定代理人 工業技術院 化学技術研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

オリゴマー型顔料分散剤の製造法

## 2. 特許請求の範囲

マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体に、脂肪族アルキルアミンを反応させ、カルボン酸ヒドロキシアリルアミド基を側鎖に有するビニル系オリゴマーとなすことを特徴とするオリゴマー型顔料分散剤の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、新規な水溶性オリゴマー型顔料分散剤の製造法に関する。

(従来技術)

近年、塗料工業、印刷インキ工業、その他の関連する着色材加工工業分野では、有機溶媒を多量に使用する油性塗料、油性インキに代えて、作業環境上からも火災の危険性がなくかつ溶媒の大気への飛散のない無公害の水溶性塗料、水性エマルジョンインキへの転換が強く要望されて

いる。

しかしながら、このためには、水に濡れにくい有機顔料又は無機顔料を界面化学的に表面処理して、良好な水性顔料分散体としなければならないという技術的に困難な課題を克服しなければならない。

(発明の目的)

本発明は、顔料粒子の表面に親油性のアルキル基を介してオリゴマー吸着層を形成させ、顔料粒子に負荷電を与えると共に、水溶性のオリゴマーの長い連鎖で顔料粒子表面を多数のサイトで脱着しにくい結合で覆うことのできるオリゴマー型顔料分散剤の製造法を提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明者らは、長鎖アルキルオリゴマーの側鎖に色素構造を有する分散力の大きいオリゴマー型顔料分散剤をすでに合成しているが(色材、57、541 (1984))、さらに分散力の向上を目指して鋭意研究を重ねた結果、分散染料の分子

設計において分散基として効果のあるカルボン酸ヒドロキシアルキルアミド置換基を、これまでにない工業的に有利な方法で、原料オリゴマーの側鎖に導入することに成功し、本発明をなすに至った。

したがって、本発明は、マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体に、脂肪族アルキルアミンを反応させ、カルボン酸ヒドロキシアルキルアミド基を側鎖に有するビニル系オリゴマーとなすことを特徴とするオリゴマー型顔料分散剤の製造法を要旨とするものである。

以下、本発明の構成について詳しく説明する。

本発明においては、マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体に、脂肪族アルキルアミンを反応させるのである。

ここで用いるマレイン酸とアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体は、公知のものでよく、例えば、メチルビニルエーテル・マレイン酸交互共低重合体、デシルビニルエーテル・マ

レイン酸交互共低重合体、ドデシルビニルエーテル・マレイン酸交互共低重合体などである。

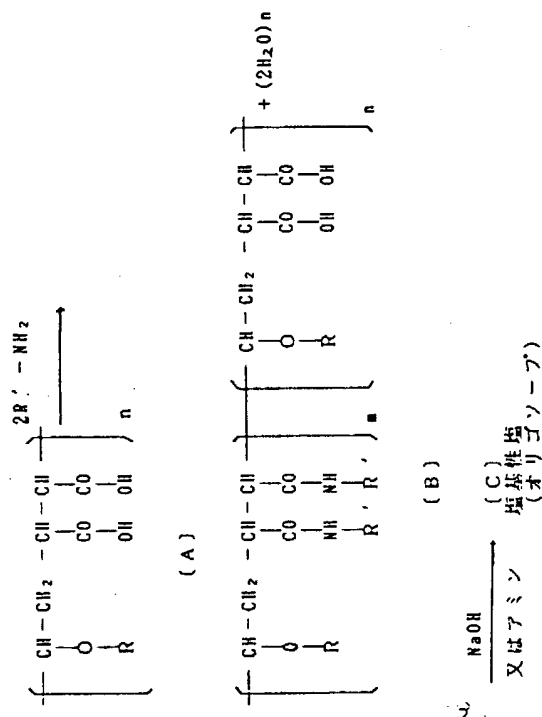
また、脂肪族アルキルアミンとしては、一般的なものでもよいが、反応を円滑に進めるために塩基性が大きかつ反応溶媒をも兼ねることができ、2-アミノエタノール (Pka 9.49、25℃、沸点171.1℃) を用いることが好ましい。また、塩基性アミンとしてのこの脂肪族アルキルアミンとしては、3-アミノ-1-プロパノールのようなメチレン鎖 (n) のより長いもの、それらの混合物も有効で、また、n-デシルアミンのような異種の化学構造のものが含まれていても差支えない。

反応に際しては、マレイン酸とアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体 (遊離のカルボン酸としたもの) 6重量部に対して脂肪族アルキルアミン15重量部を添加し、140℃～170℃の範囲の温度下に0.5時間程度反応を行わせればよい。なお、この反応は脱水反応であるので、反応に際して脱水剤を用いることもできる。

このようにして、カルボン酸ヒドロキシアルキルアミド基を側鎖に有するビニル系オリゴマー、すなわちオリゴマー型顔料分散剤を得ることができる。なお、このビニル系オリゴマーは、使用上の便利のために、苛性ソーダ又はアミンで中和して塩基性塩 (オリゴソープ) の形態としてもよい。

この場合の反応式を下記に示す。

(本頁以下余白)



上記式中、Aはマレイン酸とアルキルビニルエーテルとの交互共低重合体を、Bはカルボン酸ヒドロキシアルキルアミド基を側鎖に有するビニル系オリゴマーを表わす。また、Rはアルキル鎖を、R'は  $-(CH_2-CH_2)_n-OH$  を表わす。n, mは1又はそれ以上の整数である。

このオリゴマー型顔料分散剤の使用に際しては、実質的な顔料分散水溶液であって、該オリゴマー型顔料分散剤を1重量%含有する水溶液の表面張力が50 mN/m以下となるように水溶液を調製することが好ましい。

つぎに、上記反応により生成したビニル系オリゴマーの分析値を下記表-1に示す。なお、この表-1では、アルキル基の炭素数が1, 12, および16の試料について示した(C<sub>1</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub>)。また、試料の赤外線吸収スペクトルにはアミドI, IIの特性吸収があり、これは生成物中の酸アミド結合の存在を示す。生成オリゴマーは、塩基性側で青色ないし緑色( $\lambda_{max}$  580~600nm)である。

表 - 1

省略形	(B)		比 粘 度 *1 (dl/g)	元素分析 (実験値/計算値)			色 (nm) $\lambda_{max}$ *2	IR (cm <sup>-1</sup> ), KBr	
	R	R'		C (%)	H (%)	N (%)		アミド I	II
C <sub>1</sub> -MA	-CH <sub>3</sub>	-CH-CH-OH	0.1 ~ 0.5	53.02/50.75	7.71/ 7.74	10.96/10.75	600	1660	1560
C <sub>12</sub> -MA	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	"	- 22	61.58/63.73	9.47/10.21	6.98/ 6.75	600	1660	1560
C <sub>16</sub> -MA	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	"	- 55	64.78/66.34	10.32/10.70	6.59/ 5.94	580	1660	1560

注) \*1 1% MEK 溶液 (25℃)。

\*2 2重量%水溶液 (pH 9.8)。

上記表-1から判るように、生成したビニル系オリゴマーは、原料オリゴマー中のマレイン酸残基の殆どがアミド化されたカルボン酸ヒドロキシエチルアミド基含有オリゴマーである。

以下に実施例を示す。なお、実施例中、部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部、重量%を表わす。

#### 実施例1

メチルビニルエーテル・マレイン酸交互低重合体6部に、2-アミノエタノール15部を添加し（構造単位当りのモル比1:15）、約80℃に加熱して両者を均一に融解混合後、さらに155～160℃で約10分間攪拌下に加熱反応させた。この際、反応温度は170℃を越えないようにした。反応後、過剰の2-アミノエタノールを減圧下に留去し（150℃、5Pa）、回収して再使用した。最後に、生成物として、青色を呈するカルボン酸ヒドロキシエチルアミド基含有オリゴマー型顔料分散剤8部が得られた。

#### 実施例2

顔料の微粉末50mgを30ml容目盛付共栓試験管に採取し、分散剤水溶液20mlを加えて30℃にて30分間静置後、振とう機で水平に振りまぜ（5分間、400回、振幅4cm）、30±1℃で4時間静置する。ついで、試験管の液面から5mlの目盛線までベットの先端を入れ、その部分から静かに2mlを吸い取り、別の試験管に移す。これに水を25ml加えた液（A）につき、積分球式ヘイズメーター（日本電色NDH-20D型、JIS K-6714準拠）を用いて測定し、次式に従って分散力（%）を求めた。

分散力、Dispersing rate（%）＝

$$\frac{T_0 - T_s}{T_0} \times 100$$

ここで、 $T_0$ ：分散剤溶液2mlに水25mlを加えた水溶液の透過率、 $T_s$ ：上記（A）の透過率。数字が大きいほど分散作用が大きいことになる。測定は2回以上くり返して平均値を

実施例1のメチルビニルエーテル・マレイン酸交互低重合体の代りに、側鎖アルキル基鎖長のより長いデシルー又はドデシル体を用いた。

同様の反応が起り、青色ないし緑青色のカルボン酸ヒドロキシエチルアミド基含有オリゴマー型顔料分散剤が得られた。

#### 実施例3

実施例1、実施例2で得られたオリゴソープ（ナトリウム塩）は、表面張力低下能が著しく、1%水溶液で24.0mN/m（ $R = -C_{14}H_{33}$ ）を示した。これらは、フタロシアニン顔料（ $\alpha$ -Cu-Pc）、カーボンブラックおよび酸化鉄（ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）に対して大きな分散作用を示した。下記表-2、表-3にこの結果を示す。

これらの表中、数字が大きいほど分散作用が大である。比較のために、エーロゾロOTの分散力も併記した。なお、分散力は、下記の測定方法により分散液の吸光度から算出した（色材、57、541（1984））。

分散力の測定方法：

とり、分散力の測定値とした。測定精度は分散剤によっても異なるが、一般的には分散力が50%以上の値の時±3程度、それ以下の時いく分大きくなる。測定後pH値を確認した。

ここで、分散力という表現は、水と顔料とを混合して振とう後に粒子の凝集、沈降、分散が起きていない懸濁液上層の状態を、懸濁後の経過時間を一定にして評価したものである。すなわち、ここでは粒子の分散しやすさ、分散速度、さらに分散安定性を考慮した分散性（Dispersability）の試験を行ったことになる。

（本頁以下余白）

表-2  $\alpha$ -CuPc 及びカーボンブラックに対するオリゴゾープ水溶液の分散力

分散剤	$\alpha$ -CuPc			カーボンブラック		
	1.0%	0.5%	0.1%	1.0%	0.5%	0.1%
C <sub>1</sub> -MA (pH)	16 (10.2)	17 (10.1)	15 (9.6)	44 (10.2)	46 (10.1)	32 (9.5)
C <sub>12</sub> -MA (pH)	80 (9.8)	66 (9.7)	48 (8.4)	20 (9.8)	19 (9.6)	14 (7.1)
C <sub>16</sub> -MA (pH)	64 (10.4)	70 (10.0)	44 (9.1)	50 (10.1)	46 (9.7)	30 (10.1)
A.OT (pH)	66 (6.2)	57 (6.2)	46 (5.8)	45 (5.4)	29 (5.4)	12 (5.6)

注) C<sub>1</sub>-MA: メチルビニルエーテル・マレイン酸交互共低重合体のカルボン酸ヒドロキシエチルアミド化物。

C<sub>12</sub>-MA: ドデシルビニルエーテル・マレイン酸交互共低重合体のカルボン酸ヒドロキシエチルアミド化物。

C<sub>16</sub>-MA: ヘキサデシルビニルエーテル・マレイン酸交互共低重合体のカルボン酸ヒドロキシエチルアミド化物。

A.OT: エーロゾロト(1,2-ビスオキシカルボニルエタンスルホン酸ナトリウム)。

表-3 ペンガラ ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に対するオリゴゾープ水溶液の分散作用

分散剤の濃度 分散剤	1.0%	0.5%	0.1%	0.01%
C <sub>1</sub> -MA (pH)	38 (10.3)	98 (10.1)	98 (9.7)	97 (6.6)
C <sub>12</sub> -MA (pH)	91 (10.0)	98 (9.8)	98 (7.7)	54 (6.3)
C <sub>16</sub> -MA (pH)	90 (10.2)	91 (9.8)	90 (7.3)	52 (6.3)
A.OT (pH)	3 (5.6)	19 (5.6)	52 (6.2)	42 (6.4)

## 実施例 4

実施例 3 で用いたと同様のオリゴゾープを含有した顔料ペースト (顔料固形分 20%) 100 部に、デキストリン 10 部を加え、ハイスピードミキサー又はミルで十分に混合した。これに、別途調製した水溶性樹脂 (例: TBAS、関東化学製) の溶液を添加した。

相溶性、分散性がよく、優れた水性顔料分散体が得られた。

## (発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、水又は水溶性媒体中において、より大きな分散力と分散安定性を示す優れた各種のオリゴマー型顔料分散剤およびその誘導体の合成が容易となり、また、それを用いた各種の優れた水性顔料分散製品をつくることができるようになる。

さらに興味あることには、本発明で得られる新規なオリゴマーは、アルカリ側で青色を呈する性質があり、その光吸収スペクトルの変化からオリゴマーの水中での分散、吸着挙動も推測



することも可能となり、実用上興味深い。

また、このオリゴマーは、前述したように色を有するので、その機能を積極的に利用して、例えば、高分子指示薬として用いて、遊離アミン或いは酸性の炭酸ガスによる変化から空気もののチェックを行える等、本来の分散機能に加えて特殊センサーなどへの用途を広げることができる。

特許出願人 工業技術院長 等々力 達

指定代理人 化学技術研究所長 藤 堂 尚

